

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **62235496 A**

(43) Date of publication of application: **15.10.87**

(51) Int. Cl.

C25D 13/00
H05K 3/06

(21) Application number: **61077821**

(22) Date of filing: **04.04.86**

(71) Applicant: **HITACHI CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **TANJI MAKOTO**
HAYASHI NOBUYUKI
TANNO TAKESHI

(54) PRODUCTION OF SUBSTRATE HAVING RESIST PATTERN

(57) Abstract:

PURPOSE: To form a resist pattern having superior adhesion on a substrate having a metallic copper layer formed on the surface by forming a film of a photosetting resin composition on the substrate by electrodeposition, imagewise irradiating rays of active light on the film and removing the unset parts of the film by development.

CONSTITUTION: A substrate having a metallic copper layer formed on the surface is immersed in a coating bath for electrodeposition contg. a water-soluble or water-dispersible photosetting resin composition, and electric current is supplied with the substrate as the anode and the coating bath as the cathode to form a film on the substrate. The photosetting resin composition consists essentially of a product prepd. by neutralizing a polymer having carboxyl groups with alkali, an ethylenic unsatd. compound having at least one polymerizable unsatd. bond in one molecule and a photopolymn. initiator. The formed film is washed, dried and imagewise exposed by irradiating rays of active

light from a light source such as a mercury lamp through a negative mask having a desired image. The unirradiated unset parts of the film are then removed by development to form a resist pattern made of a set resin film on the substrate.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開 7

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-235496

⑬ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)10月15日

C 25 D 13/00
H 05 K 3/06

3 1 0

7141-4K
E-6679-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 レジストパターンを有する基板の製造法

⑯ 特 願 昭61-77821

⑰ 出 願 昭61(1986)4月4日

⑱ 発 明 者 銀 治 誠 日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

⑲ 発 明 者 林 信 行 日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

⑳ 発 明 者 丹 野 毅 日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

㉑ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 若林 邦彦

明 細 書

1. 発明の名称

レジストパターンを有する基板の製造法

2. 特許請求の範囲

1. 水溶性または水分散性の光硬化性樹脂組成物を含む電着塗装浴中に、その表面に銅金属層を形成した基板を浸漬し、これを陽極として通電することにより電着塗装を行なつて塗膜を得、しかる後に活性光線を画像状に塗膜に照射し、ついて活性光を照射していない未硬化の塗膜部分を現像除去することを特徴とする表面に硬化樹脂皮膜からなるレジストパターンを有する基板の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、表面に硬化樹脂皮膜からなるレジストパターンを有する基板の製造法に関する。

(従来の技術)

現在、表面に硬化樹脂皮膜パターンを有する基板は、光硬化性樹脂組成物を用いて行なわれている。その際には、まず基板上に光硬化性樹脂組成

物の層を形成し、ついて活性光線を画像状に照射し、未硬化部分を現像除去する。この工程に於て、光硬化性樹脂組成物の層の形成には、種々の方法が採用されている。例えばディップコート、ロールコート、カーテンコート等の光硬化性樹脂組成物溶液(塗液)を用いる方法、あるいは光硬化性組成物のフィルムを積層する方法が知られている。これらの方法のうち、フィルムを積層する方法は、簡便に均一な厚みの光硬化性組成物の層が形成できることから、現在特に印刷配線板製造の分野では主流の方法として採用されている。

(発明が解決しようとする問題点)

最近、印刷配線板の高密度、高精度化が進むに伴い、レジストパターンはより高品質のものが必要となつてきている。即ち、ピンホールがなく、下地の基板表面によく密着したレジストパターンであることが望まれている。かかる要求に対して、現在主流となつているフィルムを積層する方法では、限界があることが知られている。この方法では、基板製造時の打戻、研磨の不均一性、基板内

層のガラス布の網目、表面への銅めつきのビット等の不均一等によつて生起する基板表面の凹凸への追従性が乏しく、十分な密着性を得ることが困難である。この困難は、フィルムの積層を減圧下で行なうこと（特公昭59-3740号公報参照）によつて回避できるが、これには特殊で高価な装置が必要となる。このようなことが理由となつて、近年再びディップコート、ロールコート、カーテンコート等の溶液塗布の方法が見直されるようになってきた。しかしこれらの塗布法では膜厚の制御が困難、膜厚の均一性が不十分、ピンホールの発生等の問題がある。

本発明は、均一な厚膜で、基板表面に十分密着した樹脂硬化皮膜からなるレジストパターンを有する基板の製造法を提供するものである。

（問題点を解決するための手段）

本発明は、水溶性または水分散性の光硬化性樹脂組成物を含む電着塗装浴中に、その表面に銅金属層を形成した基板を浸漬し、これを陽極として通電することにより電着塗装を行なつて塗膜を得、

重合性不飽和基を含むものであつてもよく、それによつて、光硬化性の向上が行なわれる。かかるポリマーは、カルボキシル基含有ポリマーに、メタクリル酸グリシジルを付加反応させたり、水酸基含有モノマーを更に共重合成分とする共重合ポリマーに、分子中に重合性不飽和を有するモノイソシアナート化合物、例えばターメタクリロイルエチルイソシアナートを反応させることによつて製造できる。

カルボキシル基含有ポリマーの他の例としては、エポキシ樹脂と不飽和脂肪酸とのエステル化物における脂肪酸鎖中の不飽和結合に α 、 β -エチレン性不飽和と二塩基酸又はその無水物を付加させたポリマーがある。また、不飽和脂肪酸変性的高酸価アルキド樹脂も本発明に用い得る。これらの酸価及び分子量はいずれも前述の範囲の値であることが好ましい。

これらのカルボキシル基含有ポリマーのアルカリ中和物は、ポリマー中のカルボキシル基をアルカリで中和することによつて製造される。中和剤

しかる後に活性光線を面状に塗膜に照射し、ついで活性光を照射していない未硬化の塗膜部分を現像除去する表面に硬化樹脂皮膜からなるレジストパターンを有する基板の製造法に関する。

本発明に用いる水溶性または水分散性の光硬化性樹脂組成物は、カルボキシル基含有ポリマーのアルカリ中和物、一分子中に重合性不飽和結合を少なくとも1個有するエチレン性不飽和化合物及び光重合開始剤を主成分とする。カルボキシル基含有ポリマーとしてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等とアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン等との共重合物が好ましい。また、カルボキシル基の含有量は、酸価が50～300、特に酸価が100～200となるように調節することが好ましい。酸価が50より低くなると水分散性が劣り、一方、酸価が300より高いと電着塗装が困難になる。また、その数平均分子量は1000以上であることが好ましく、これ未満では塗膜形成能が低下し、粘着性が大きくなりすぎる。カルボキシル基含有ポリマーは、更に

としてはアルカノールアミン、アルキルアミン等のアミン類、カセイソーダ、カセイカリ、炭酸ソーダ、アンモニアなどがあり、これらは単独または混合物として使用できる。中和剤の使用量はポリマー中のカルボキシル基1当量に対して0.4～1.0当量が好ましく、0.4当量より少なくなると水分散性が低下するので好ましくない。

本発明の光硬化性樹脂組成物の第2の主要成分である一分子中に重合性不飽和結合を少なくとも1個有するエチレン性不飽和化合物としては、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等の多価アルコールのアクリル酸あるいはメタクリル酸エステルを挙げることができる。ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物のアクリル酸あるいはメタクリル酸エステルも有用である。

本発明の光硬化性組成物の第3の主要成分である光重合開始剤には、ベンゾフェノン、ミヒラケトン、エチルアントラキノン、エチルチオキサントン等、公知の光重合開始剤が用いられる。

本発明の光硬化性樹脂組成物は、前記のカルボキシル基含有ポリマー100重量部に対して、一分子中に重合性不飽和結合を少なくとも1個有するエチレン性不飽和化合物を20～50重量部、光重合開始剤を2～10重量部の割合で含有していることが好ましい。このエチレン性不飽和化合物が50重量部より多くなると組成物の水分散性が低下し、一方20重量部より少ないと組成物の光硬化性が低下する傾向がある。光重合開始剤についても上記の範囲より多すぎると水分散性が低下し、少なすぎると光硬化性が低下する傾向がある。

本発明における光硬化性樹脂組成物は前記の3成分に加えて、着色剤、光発色剤、熱重合防止剤、可塑剤、フィラなどを主々の目的のために副成分として含有せしめることができる。これらの使用にあたっては、光硬化性樹脂組成物の製造時の通常の注意が払われるべきである。

本発明における電着塗装は通常次のごとくに行なわれる。水溶性または水分散性の光硬化性

樹脂組成物を含む水溶液または水分散液とした電着塗液をpH6.5～9、光硬化性樹脂組成物の濃度を5～20重量％、浴温度を15～40℃に管理し、この浴に表面に銅金属層を形成した基板を陽極として浸漬し、電着塗液を陰極として40～400Vの直流電流を通電する。30秒～10分の通電により、基板の銅金属層上に光硬化性樹脂組成物が析出して塗膜が形成される。電着浴から基板を取り出し、水洗する。その後、電着塗膜に含まれる水分を乾燥除去する。この際、電着浴から基板を取り出し軽く水洗した後、乾燥前に0.1～5重量％の塩酸をスプレーあるいは浸漬等で基板上の塗膜を処理、更に水洗を行なうことが好ましく、この処理によつて、基板上の塗膜表面の光硬化性樹脂組成物中のカルボキシル基含有ポリマーのアルカリ中和物をフリーのカルボキシル基含有ポリマー状態にできるので、後述の現像操作時の露光部分の現像液への耐性向上効果が得られる。

電着塗装により得られた塗膜への活性光線の面

像状の照射は、水銀灯等を光源として、所望の画像を有するネガマスクを通した露光によつて行なわれる。勿論、アルゴンレーザ等の小径に絞ったビームの走査露光によつても行なえる。照射後、活性光を照射していない未硬化の塗膜部分を現像除去することによつて、基板上に硬化樹脂皮膜からなるレジストパターンが形成される。現像は、炭酸ソーダ水溶液等の弱アルカリ性水溶液のスプレーで行なうことが好ましい。

(実施例)

以下に実施例により本発明を説明する。

実施例1

メタクリル酸/メタクリル酸メチル/アクリル酸エチル/アクリル酸オクチル(20/50/20/10重量比)共重合体(分子量70,000)の50重量％ジオキサン溶液130重量部、トリメチロールプロパントリアクリレート20重量部、テトラエチレングリコールジアクリレート10重量部の混合溶液をカセイソーダを0.6当量用いて中和したものに、光重合開始剤としてベンゾフェ

ノン3重量部、ミヒラーケトン1重量部、安定剤としてハイドロキノン^{*}0.5重量部及び着色剤としてピクトリアビュアブルー0.2重量部を10重量部のメチルエチルケトンに溶解した溶液を添加したのち、固形分含有率が10重量％になるよう水を加えて電着塗液浴(pH9)とした。

この塗液浴中に銅張り積層板を浸漬して、電圧40Vの直流電流を2分間、20℃で通電して電着塗装を行なった。銅張り積層板はあらかじめ洗浄処理したのち、ナイフを用いて1cmおきに10cm程度の長さで、5μm程度の深さのきずを入れておいた。塗装された銅張り積層板を浴中から引きあげ、塗面を10秒間水に浸漬し、0.1重量％の塩酸水溶液に10秒間、最後に30秒間水をスプレーした。つづいて80℃で10分間加熱し乾燥した。

500μm幅のレジストパターンが、銅張り積層板にあらかじめ入れたナイフきずと直角に形成されるようにしてネガマスクを通して3kW超高圧水銀灯を用い150mJ/cm²で露光した。露光後、

1重量%炭酸ソーダ水溶液を現像液として、60秒間現像した。銅張り積層板上に500 μ m幅のレジストパターンが形成された。このものを更に塩化銅エッチングしたのち、レジストを5重量%カセイソーダ水溶液を用いてはく離した。500 μ m幅のレジストが形成されていた部分は、ナイフきず部分もエッチングで侵されておらず、明瞭な輪かくを有する銅パターンが得られた。

比較例

実施例1と同様に、ただカセイソーダによる中和を行わずに、光重合開始剤等を添加した溶液を25 μ mのポリエステルフィルム上に乾燥厚が15 μ mになるよう塗布乾燥した。このものを実施例1と同様の銅張り積層板上に市販の感光性フィルム用ラミネーター（デュボン社製A-24ラミネータ）を用いて、120℃で積層した。積層後、実施例1と同様に露光・現像し、エッチング後、レジストをはく離した。全体としては500 μ m幅の銅パターンが得られていたが、ナイフきず部分は両側からおよそ40 μ m程度ずつ、エッ

8.5)とした。

実施例1と同様に銅張り積層板に電着塗装、露光、現像を行ないレジストパターンを得た。エッチング後レジストはく離をすると実施例1と同様にナイフきず部分もエッチングで侵されておらず、レジストによる保護作用が十分であることが確認できた。

(発明の効果)

本発明により従来のフィルム積層法で問題であった基板へのレジストの密着性、特に、基板表面の凹凸への追従性が改善されたレジストパターンを有する基板が得られる。

チングで侵されていた。

実施例2

エビコート828（シエル化学製エポキシ樹脂）300重量部とあまに油脂肪酸1000重量部とを酸価が10になるよう加熱してエステル化したのち、無水マレイン酸350重量部を加え、230℃で2時間マレイン化反応を行なつた。次いで、ブタノールを300重量部加え、180℃で酸無水基を開裂させた。

エチレングリコールモノブチルエーテルを加え、固形分が70重量%になるように調節したのち、カセイソーダを0.6当量用いて中和した。トリメチロールプロパントリアクリレート25重量部、メタクリル酸メチル/メタクリル酸共重合体（90/10重量比、分子量60,000）5重量部、更に実施例1と同様のベンゾフェノン3重量部、ミヒラーケトン1重量部、ハイドロキノン0.5重量部、ビクトリアビュアブルー0.2重量部のメチルエチルケトン溶液を添加した後、固形分含有率が10重量%になるように水を加えて電着塗装浴（pH

代理人 弁理士 若 林 邦 彦